



18 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 198 55 090 A 1**

51 Int. Cl. 7:
F 01 N 9/00
F 01 N 3/20
B 01 D 53/94

21 Aktenzeichen: 198 55 090.1
22 Anmeldetag: 28. 11. 1998
43 Offenlegungstag: 31. 5. 2000

DE 198 55 090 A 1

71 Anmelder:
Volkswagen AG, 38440 Wolfsburg, DE

72 Erfinder:
Pott, Ekkehard, 38518 Gifhorn, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

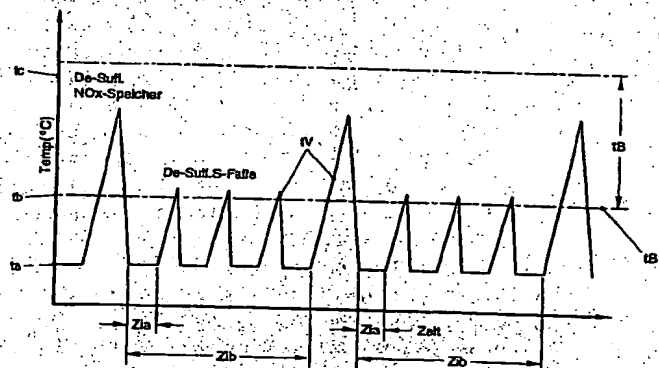
DE 197 52 271 A1
DE 197 06 608 A1
DE 44 31 558 A1

JP 0060229232 AA, In: Patent Abstracts of Japan;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren und Vorrichtung zum Verringern schädlicher Abgasbestandteile in einem Abgasreinigungssystem einer Brennkraftmaschine

57 Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Verringern schädlicher Abgasbestandteile im Abgasreinigungssystem einer Brennkraftmaschine, mit einer NOx-Speicherkatalysatoranordnung, bei dem jeweils nach einem bestimmten Zeitintervall eine De-Sulfatierung durchgeführt wird, indem die NOx-Speicherkatalysatoranordnung auf eine bestimmte De-Sulfatierungstemperatur in einem bestimmten Temperaturbereich aufgeheizt und vom Abgas beströmt wird, wobei die De-Sulfatierung abwechselnd bei unterschiedlich hohen De-Sulfatierungstemperaturen (t_a , t_b) des Temperaturbereichs (t_b) durchgeführt wird oder jeweils nach n De-Sulfatierungen bei der niedrigeren De-Sulfatierungstemperatur (t_a) im Temperaturbereich (t_b) einschließlich zugehöriger Zeitintervalle (Z_{1a}) eine De-Sulfatierung bei einer höheren De-Sulfatierungstemperatur (t_b) im Temperaturbereich (t_b) durchgeführt wird.



DE 198 55 090 A 1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Verringern schädlicher Abgasbestandteile im Abgasreinigungssystem einer Brennkraftmaschine, wobei das Abgasreinigungssystem eine NOx-Speicherkatalysatoranordnung aufweist, die eine Kombination aus NOx-Speicherkatalysator sowie Schwefelfalle beinhaltet.

Ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Abgasreinigung mit einem NOx-Speicherkatalysator ist z. B. in der DE-43 34 763 A1 beschrieben. Aus der EP 0 625 633 A1 ist ein Abgasreinigungssystem mit einem NOx-Speicherkatalysator mit einer vorgeschalteten Schwefelfalle in Form eines SOx-Speicherkatalysators zu entnehmen.

Im Funktionsbetrieb des Abgasreinigungssystems gelangt mit der Abgasströmung Schwefel zur NOx-Speicherkatalysatoranordnung, der sich im verwendeten Kraftstoff befand und den Katalysator der NOx-Speicherkatalysatoranordnung beeinträchtigt. Man spricht dabei von einer Vergiftung des Katalysators durch den Schwefel. Die dabei gebildeten Sulfate können bei erhöhten Abgastemperaturen wieder umgewandelt werden, so daß die Vergiftung insgesamt reversibel ist. Diese bekannte Verfahrensweise führt jedoch zu einem erhöhten Energieverbrauch, da zur Entschwefelung des NOx-Speicherkatalysators eine höhere Temperatur als zur reinen Regenerierung notwendig ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu schaffen, womit die Abgasreinigung mit geringerem Energieaufwand erfolgen kann. Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 und des Anspruchs 13 gelöst. Bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß für eine wirksame De-Sulfatierung ein die optimale De-Sulfatierungstemperatur enthaltender Temperaturbereich zur Verfügung steht und deshalb auch unterhalb der optimalen De-Sulfatierungstemperatur im unteren Abschnitt dieses Temperaturbereichs eine De-Sulfatierung möglich ist. Im unteren Abschnitt dieses Temperaturbereichs ist die Wirksamkeit der De-Sulfatierung wegen der geringeren Temperatur zwar vermindert, jedoch ist diese Verminderung gering oder vernachlässigbar gering, weil die untere Grenze dieses Temperaturbereichs bezüglich der optimalen De-Sulfatierungstemperatur so bemessen ist, daß die Wirksamkeit der De-Sulfatierung im unteren Abschnitt dieses Temperaturbereichs nur geringfügig vermindert ist oder vernachlässigbar geringer ist. Da beim erfindungsgemäßen Verfahren die De-Sulfatierung jeweils nach einem Zeitintervall abwechselnd bei einer niedrigeren und einer höheren Temperatur im De-Sulfatierungs-Temperaturbereich erfolgt oder nach n De-Sulfatierungen, wobei n eine natürliche Zahl ist, bei niedrigerer Temperatur eine De-Sulfatierung bei höherer Temperatur jeweils im De-Sulfatierungs-Temperaturbereich erfolgt, wird der Energiebedarf zum Aufheizen der NOx-Speicherkatalysatoranordnung gesenkt. Dabei zeigt es sich beim erfindungsgemäßen Verfahren, daß eine vorteilhafte gestufte De-Sulfatierung stattfindet, die eine gute Funktion und eine lange Lebensdauer der Speicherkapazität bzw. -kapazität der NOx-Speicherkatalysatoranordnung gewährleistet.

Im Rahmen der Erfindung kann das Verfahren bei NOx-Speicherkatalysatoranordnungen bestehend aus einem NOx-Speicherkatalysator sowie einer Schwefelfalle erfolgen. Dabei kann es sich um eine separate Schwefelfalle handeln, die dem NOx-Speicherkatalysator vorgeschaltet ist. Es sind auch Anordnungen denkbar, bei denen auf einem einzigen Träger nacheinandergeschaltet die SOx-Speicher und NOx-Speicher aufgebracht sind. Ferner sind Anordnungen möglich, bei denen das NOx-Speichermaterial zuerst auf

dem Träger aufgebracht ist und anschließend eine überlagernde Schwefelspeicherkomponente aufgebracht wird. Es ist auch möglich, die Schwefelfänger- und die NOx-Speicherkomponenten oder -materialien zu mischen und diese dann gemeinsam auf den Träger aufzubringen. Vorzugsweise neigt die Speichersubstanz zur Speicherung des SOx zur Sulfatausbildung und weniger zur Nitratausbildung, wobei die SOx-Speichersubstanz eine Entschwefelung bei niedrigeren Temperaturen wie übliche NOx-Speichermaterialien ermöglicht.

Die Funktion des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nachfolgend anhand einer Zeichnung näher erläutert.

Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Fig. 1 zeigt den Temperaturverlauf als Funktion der Zeit des erfindungsgemäßen Verfahrens. Dargestellt ist ein Temperaturbereich tB, in dem das Aufheizen des NOx-Speicherkatalysators und der wenigstens einen Schwefelfalle durch eine geeignete Aufheizvorrichtung oder durch eine geeignete Aufheizmaßnahme während des Regenerationsbetriebs erfolgt. Der Speicherkatalysator ist vorzugsweise ein Dreiwege-Katalysator mit einer zusätzlichen NOx-Speicherkomponente.

Einer den Speicherkatalysator aufweisenden Brennkraftmaschine ist eine elektronische Steuer- oder Regelvorrichtung zugeordnet, die nach vorhandenen und vom Fahrer einstellbaren Funktionsparametern wie Motortemperatur, Geschwindigkeit, Beschleunigung und der jeweiligen Absorptionsfunktion des Speicherkatalysators ein Kraftstoff/Luft-Gemisch bereitstellt, beim vorliegenden Ausführungsbeispiel die vorhandene Einspritzvorrichtung entsprechend regelt.

Der sich beim Aufheizen ergebende Temperaturverlauf tV ist als zickzack-förmiger Kurvenverlauf erkennbar. Ausgehend von einer normalen Betriebstemperatur ta des NOx-Speicherkatalysators und der Schwefelfalle zeigt der Temperaturverlauf tV das Aufheizen nach Zeitintervallen tZa, tZb zu unterschiedlich hohen De-Sulfatierungstemperaturen tb, tc, die im De-Sulfatierungs-Temperaturbereich tB liegen. Die untere De-Sulfatierungstemperatur tb liegt etwas oberhalb der unteren Grenze tB1 des De-Sulfatierungs-Temperaturbereichs tB. Die obere De-Sulfatierungstemperatur tc kann im mittleren oder oberen Bereich des Temperaturbereichs tB liegen, wobei es sich vorzugsweise um die optimale De-Sulfatierungstemperatur handelt. Die Zeichnung läßt erkennen, daß nach mehreren Zeitintervallen tZa mit Aufheizungen auf die untere De-Sulfatierungstemperatur tb, d. h., nach einem Zeitintervall tZb, ein Aufheizen auf die höhere De-Sulfatierungstemperatur erfolgt.

Mit einer vorgeschalteten Schwefelfalle kann das motorseitig erzeugte SO₂ weitgehend, insbesondere zu mindestens etwa 50%, vorzugsweise bis zu etwa 80%, vom NOx-Speicherkatalysator ferngehalten werden, so daß die Schwefelvergiftungsgeschwindigkeit entsprechend verlangsamt wird.

Die Schwefelfallen weisen eine Speichersubstanz auf, die vorzugsweise zur schnellen Sulfat- und weniger ausgebildet zur schnellen Nitratbildung neigt, und die bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen wie übliche NOx-Speicherkatalysatoren eine Entschwefelung ermöglicht. Magnesiumhaltige Schwefelfallen mit sehr schneller Sulfatbildung können bereits bei < 550°C entschwefelt werden, so daß der zur Entschwefelung erforderliche Mehrverbrauch geringer ist als bei höheren Temperaturen und eine noch größere Energieeinsparung gegenüber konventionellen NOx-Speicherkatalysatoren erreicht wird.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt somit nach n Entschwefelungsvorgängen mit zugehörigen Zeitintervallen

Zia bei der niedrigeren Entschwefelungstemperatur tb des NOx-Speicherkatalysators und der Schwefelfalle ein Entschwefelungsvorgang bei der höheren Entschwefelungstemperatur tc des NOx-Speicherkatalysators und der Schwefelfalle. Wie bereits erwähnt, ist hierdurch bei Gewährleistung zeitverkürzter Entschwefelungsvorgänge bei niedrigerer Temperatur tb ein geringerer Verbrauch gewährleistet. Dabei geht die Erfindung von der Erkenntnis aus, daß einerseits der Rückhaltegrad des NOx-Speicherkatalysators und der wenigstens einen Schwefelfalle nicht 100% beträgt und andererseits der NOx-Speicherkatalysator beim Vorhandensein einer Schwefelfalle nur sehr langsam schwefelvergiftet wird.

Die De-Sulfatierungsvorgänge bei der niedrigeren und/oder höheren De-Sulfatierungstemperatur ta, tb können bei reduzierender, stöchiometrischer oder leicht magerer Zusammensetzung des Abgases erfolgen.

In solchen Fällen, in denen die Schwefelfalle ein Material niedrigerer De-Sulfatierungstemperatur tb und der NOx-Speicherkatalysator ein Material höherer De-Sulfatierungstemperatur tc aufweist, erfolgt nach n Entschwefelungsvorgängen bei der niedrigeren Entschwefelungstemperatur tb der Schwefelfalle einschließlich der zugehörigen Zeitintervalle Zia ein De-Sulfatierungsvorgang bei der höheren De-Sulfatierungstemperatur tc des NOx-Speicherkatalysators.

Es sind verschiedene Ausführungsformen der NOx-Speicherkatalysatoranordnung, die die Funktionen der NOx-Speicherung sowie der SOx-Speicherung erfüllen, möglich, wobei das SOx-Speichermaterial bei einer niedrigeren Temperatur entschwefelt als das NOx-Speichermaterial.

So kann die Anordnung aus einer Schwefelfalle und einem NOx-Speicher bestehen, wobei die Schwefelfalle dem NOx-Speicher vorgelagert ist. Während der Regenerationsphase der Anordnung wird bei der niedrigeren Temperatur der SOx-Speicher entschwefelt, während der NOx-Speicher regeneriert wird. Bei der hohen Temperatur wird dann sowohl der SOx-Speicher als auch der NOx-Speicher entschwefelt und regeneriert. Ferner können der SOx-Speicher und der NOx-Speicher hintereinander auf einem gemeinsamen Träger aufgebracht sein. In einer weiteren Ausführungsform wird auf einem Träger zuerst der NOx-Speicher als erste Schicht aufgebracht, der anschließend eine SOx-Speicherschicht überlagert wird. Ferner ist es möglich, die Materialien zur SOx-Speicherung und die zur NOx-Speicherung zu mischen und die Mischung auf einem gemeinsamen Träger aufzubringen. Die NOx-Regeneration und die Entschwefelung erfolgt bei allen Ausführungsformen nach dem erfindungsgemäßen Prinzip, indem die Entschwefelung bei zwei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wird.

Das Zeitintervall Zia bis zu einem De-Sulfatierungsvorgang bei niedriger Temperatur tb kann nach dem kumulierten Kraftstoffverbrauch seit dem letzten De-Sulfatierungsvorgang und der Schwefelkapazität des NOx-Speicherkatalysators und/oder der Schwefelfalle bestimmt werden.

Das Zeitintervall Zib zwischen zwei De-Sulfatierungsvorgängen bei hoher Temperatur tc kann nach dem kumulierten Kraftstoffverbrauch seit dem letzten De-Sulfatierungsvorgang bei hoher Temperatur tc und/oder kann nach der Schwefelresistenz des NOx-Speicherkatalysators (d. h., die tolerierbare Schwefelmasse auf dem NOx-Speicherkatalysator und auf der Schwefelfalle) und/oder kann nach der Schwefelvergiftungsgeschwindigkeit (d. h., der prozentualen Aufnahme des durchströmenden Schwefels) und/oder kann nach dem mit einer dem NOx-Speicherkatalysator nachgeschaltetem Breitband- oder Sprungantwort-Lambda-sonde oder mit einem NOx-Sensor gemessenen Schwefelschlupf des NOx-Speicherkatalysators und der Schwefel-

falle bestimmt werden.

Je nach Auslegung dieser Parameter kann n zwischen 1, insbesondere 2 oder 3, und etwa 100 liegen. In der Praxis ist mit n-Werten insbesondere zwischen etwa 10 und 50 und vorzugsweise mit n-Werten zwischen 20 und 30 als vorteilhafte n-Werte zu rechnen. Einer erfindungsgemäßen NOx-Speicherkatalysatoranordnung sind Einrichtungen zur Ermittlung der vorbeschriebenen Parameter zugeordnet, deren Signale einer elektronischen Steuer- oder Regelvorrichtung zugeführt werden, die die vorbeschriebenen Vorgänge automatisch steuert bzw. regelt.

BEZUGSZEICHENLISTE

- 15 ta normale Betriebstemperatur
- tb untere De-Sulfatierungstemperatur
- tc obere De-Sulfatierungstemperatur
- tB Sulfatierungs-Temperaturbereich
- 20 tB1 untere Grenze des De-Sulfatierungs-Temperaturbereichs
- tV Temperaturverlauf
- Zia Zeitintervall bei niedriger De-Sulfatierungstemperatur
- Zib Zeitintervall bei höherer De-Sulfatierungstemperatur

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verringern schädlicher Abgasbestandteile in einem Abgasreinigungssystem einer Brennkraftmaschine, mit einer NOx-Speicherkatalysatoranordnung, bei dem jeweils nach einem bestimmten Zeitintervall eine De-Sulfatierung durchgeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die NOx-Speicherkatalysatoranordnung auf eine bestimmte De-Sulfatierungstemperatur in einem bestimmten Temperaturbereich (tB) aufgeheizt und vom Abgas beströmt wird, wobei die De-Sulfatierung abwechselnd bei unterschiedlich hohen De-Sulfatierungstemperaturen (ta, tb) des Temperaturbereichs (tB) durchgeführt wird oder jeweils nach n De-Sulfatierungen bei einer ersten, insbesondere niedrigeren De-Sulfatierungstemperatur (ta) im Temperaturbereich (tB) einschließlich zugehöriger Zeitintervalle (Zia) eine De-Sulfatierung bei einer zweiten, insbesondere höheren De-Sulfatierungstemperatur (tb) im Temperaturbereich (tB) durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die NOx-Speicherkatalysatoranordnung einen Speicherkatalysator mit einer vorgeschalteten Schwefelfalle aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die NOx-Speicherkatalysatoranordnung einen Speicherkatalysator auf einem Träger mit mindestens einer NOx-Speicherkomponentenschicht überlagernden SOx-Speicherkomponentenschicht aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die NOx-Speicherkatalysatoranordnung einen Speicherkatalysator auf einem Träger aufweist, wobei der Speicherkatalysator eine NOx-Speicherkomponente mit beigemischter SOx-Speicherkomponente aufweist.
5. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die niedrigere De-Sulfatierungstemperatur (ta) etwa 550°C oder weniger beträgt, insbesondere bei einem magnesiumhaltigen NOx-Speicherkatalysator und/oder einer oder mehreren magnesiumhaltigen Schwefelfallen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die De-Sulfatierungstempe-

ratur (tb) etwa 650°C beträgt, insbesondere bei einem bariumhaltigen NOx-Speicherkatalysator und/oder einer oder mehreren bariumhaltigen NOx-Schwefelfallen.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die De-Sulfatierungstemperatur etwa 800°C beträgt, insbesondere bei einem kaliumhaltigen NOx-Speicherkatalysator und/oder einer oder mehreren kaliumhaltigen NOx-Schwefelfallen.

8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß n zwischen 1 bis 100, insbesondere zwischen 10 bis 50, vorzugsweise zwischen 20 bis 30 liegt.

9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Zeitintervall (Zia) bis zu einer De-Sulfatierung bei niedrigerer De-Sulfatierungstemperatur (ta) nach dem kumulierten Kraftstoffverbrauch seit der letzten De-Sulfatierung und/oder der Schwefelkapazität des NOx-Speicherkatalysators und/oder der oder den Schwefelfallen bestimmt ist.

10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Zeitintervall (Zib) zwischen zwei De-Sulfatierungen höherer De-Sulfatierungstemperatur (tc) nach dem kumulierten Kraftstoffverbrauch seit der letzten De-Sulfatierung bei höherer De-Sulfatierungstemperatur (tc) und/oder nach der Schwefelresistenz des NOx-Speicherkatalysators und/oder der oder den Schwefelfallen und/oder nach der Schwefelvergiftungsgeschwindigkeit des NOx-Speicherkatalysators und/oder der oder den Schwefelfallen und/oder nach dem Schwefelschlupf des NOx-Speicherkatalysators und/oder der oder den Schwefelfallen bestimmt ist.

11. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die De-Sulfatierung bei der niedrigeren De-Sulfatierungstemperatur (ta) und/oder höheren De-Sulfatierungstemperatur (tb) bei einer reduzierenden oder stöchiometrischen oder leicht mageren Zusammensetzung des Abgases erfolgt.

12. NOx-Speicherkatalysatoranordnung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Anordnung einen NOx-Speicherkatalysator sowie SOx-Speicher umfaßt.

13. NOx-Speicherkatalysatoranordnung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Anordnung einen NOx-Speicherkatalysator mit mindestens einer NOx-Speicherkomponentenschicht überlagernden SOx-Speicherschicht aufweist.

14. NOx-Speicherkatalysatoranordnung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Anordnung einen NOx-Speicherkatalysator mit mindestens einer den NOx-Speicherkomponenten beigemischten SOx-Speicherkomponente aufweist.

15. Anordnung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der SOx-Speicher eine Speichersubstanz aufweist, die bei niedrigeren Temperaturen als die zur De-Sulfatierung bei NOx-Speichern üblichen regeneriert.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

60

65

- Leerseite -

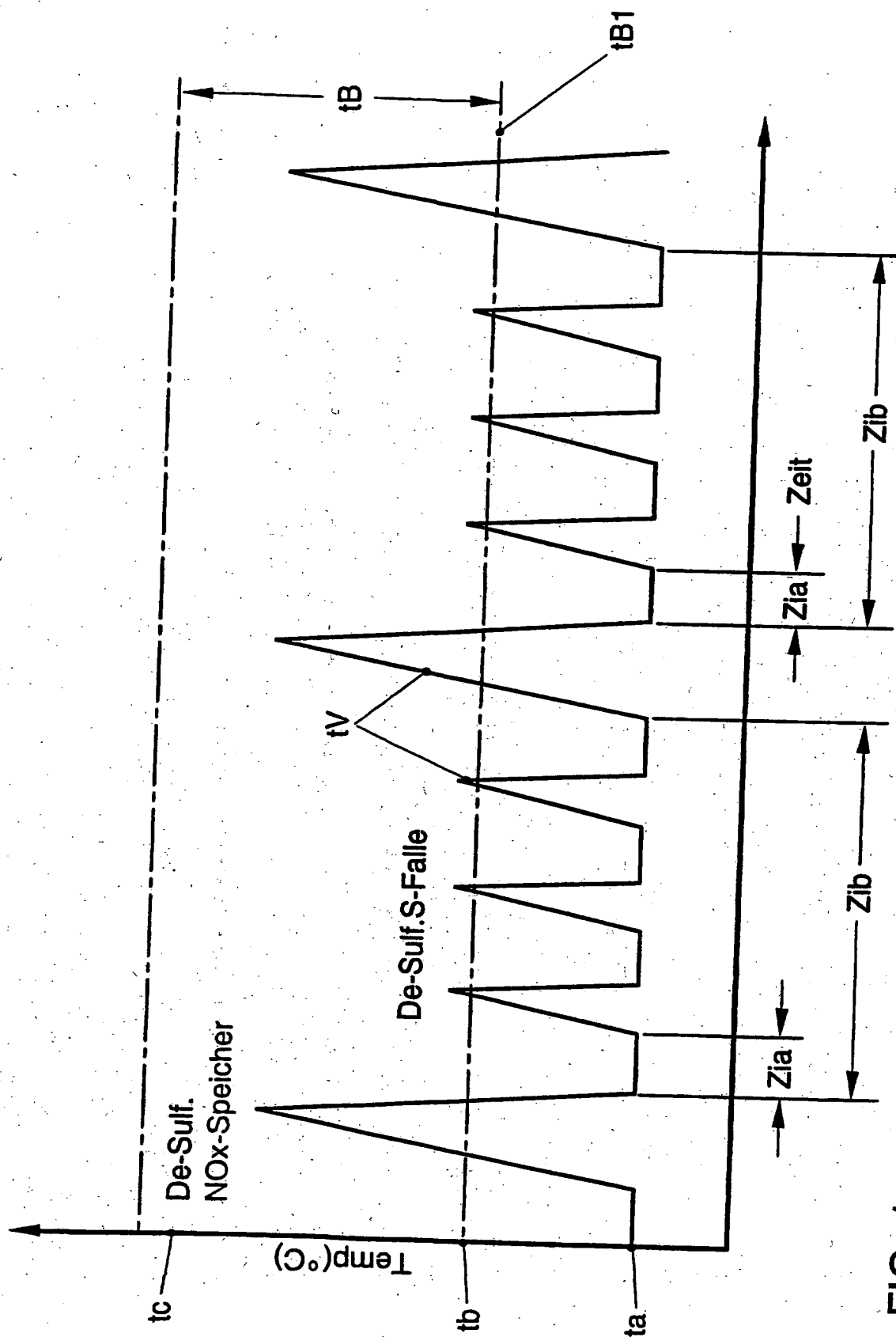


FIG. 1